

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-198431

(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl. B01D 53/22
B01D 69/00
C01B 3/38
C01B 3/56
H01G 9/12
H01M 8/04

(21)Application number : 2000-011921

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 20.01.2000

(72)Inventor : OZEKI YUJI
YOSHIKAWA MASATO

(54) PERMEABLE MEMBRANE, METHOD FOR PREPARING ZEOLITE MEMBRANE, FUEL CELL SYSTEM, STEAM REFORMING APPARATUS, ELECTROLYTIC CAPACITOR AND SEPARATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a permeable membrane that allows selectively to permeate hydrogen from a vapor of water or ethylene glycol, a fuel cell system and an electrolytic capacitor containing the permeable membrane.

SOLUTION: The permeable membrane having a ratio between a hydrogen permeation speed and a water vapor permeation speed which is not less than a specific ratio is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-198431

(P2001-198431A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	4 D 0 0 6
69/00		69/00	4 G 0 4 0
C 0 1 B 3/38		C 0 1 B 3/38	5 H 0 2 7
3/56		3/56	Z
H 0 1 G 9/12		H 0 1 G 9/12	A
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-11921 (P2000-11921)

(22) 出願日 平成12年1月20日 (2000.1.20)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 尾関 雄治

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 吉川 正人

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透過膜、ゼオライト膜の製造方法、燃料電池システム、水蒸気改質装置、電解コンデンサー、および分離方法

(57) 【要約】

【課題】 水、エチレングリコールの蒸気より水素を選択的に透過する透過膜、このような透過膜を含む燃料電池システム、電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 水素透過速度と水蒸気透過速度が特定の比以上の透過膜を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 65℃での水素透過速度 V_{H_2} (mol/(m²・s・Pa)) と水蒸気透過速度 V_{H_2O} (mol/(m²・s・Pa)) の比 V_{H_2}/V_{H_2O} が2.0以上、かつ85℃での水素透過速度 V_{H_2} (mol/(m²・s・Pa)) とエチレングリコール蒸気透過速度 V_{EG} (mol/(m²・s・Pa)) との比 V_{H_2}/V_{EG} が5.0以上であることを特徴とするパラジウムを主成分としない透過膜。

【請求項2】 次の(1)と(2)の特性を満たす透過膜。

(1) 25℃での水素透過速度が 1.0×10^{-7} (mol/(m²・s・Pa)) 以上であること。

(2) エチレングリコールの入った試験管を該膜で封じ、85℃のオープンに入れて、その減量速度を測定したとき、その値が膜1cm²当たり 6×10^{-3} (g/時間) 以下であること。

【請求項3】 以下に示す(1)から(3)の空気中での加熱処理を(1)から(3)の順に1回行った後の水素透過速度と、(1)から(3)の順に2回行った後の水素透過速度が10%以上変化しないことを特徴とする請求項1または2記載の透過膜。

(1) 室温から550℃まで0.6(℃/分)で昇温。

(2) 550℃で4時間保持。

(3) 550℃から室温まで1.2(℃/分)で降温。

【請求項4】 次の(1)から(5)の成分の少なくとも一つの成分を含むことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項記載の透過膜。

(1) ゼオライト

(2) 無機酸化物微粒子

(3) シリコーンゴム、シリコーンレジンまたはシリコーンオイル

(4) 有機高分子化合物

(5) カーボン

【請求項5】 ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃が3.0以上であることを特徴とする請求項4記載の透過膜。

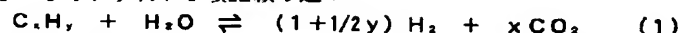
【請求項6】 ゼオライトが、MFI型ゼオライトであることを特徴とする請求項5記載の透過膜。

【請求項7】 アルミナ源としてペーマイトまたは擬ペーマイトを使用することを特徴とするゼオライト膜の製造方法。

【請求項8】 シリカ源とアルミナ源を有する膜状物を水蒸気で処理することを特徴とする請求項7記載のゼオライト膜の製造方法。

【請求項9】 請求項1～6のいずれか1項記載の透過膜または請求項7あるいは8記載の製造方法により得られたゼオライト膜を搭載した燃料電池システム。

【請求項10】 請求項1～6のいずれか1項記載の透*



【0005】 この反応は平衡反応であるため、改質器から水素と二酸化炭素を選択的に除去できれば、反応をよ

* 透過膜または請求項7あるいは8記載の製造方法により得られたゼオライト膜を搭載した炭化水素の水蒸気改質装置。

【請求項11】 請求項1～6のいずれか1項記載の透過膜または請求項7あるいは8記載の製造方法により得られたゼオライト膜を搭載したアルミ電解コンデンサー。

【請求項12】 炭化水素を水蒸気で改質した後、改質ガスを請求項1～6のいずれか1項記載の透過膜または請求項7あるいは8記載の製造方法により得られたゼオライト膜に接触させ、改質ガスから水素を水蒸気より選択的に透過させる方法。

【請求項13】 請求項1～6のいずれか1項記載の透過膜または請求項7あるいは8記載の製造方法により得られたゼオライト膜を用いた気体または液体の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水蒸気やエチレングリコールより水素を選択的に透過する膜に関するものである。該透過膜は、水、エチレングリコール、γ-ブチロラクトン、およびアンモニア等の極性の高い化合物蒸気が存在する条件下での、ガスの分離あるいは透過に好適に用いられる。該透過膜は、勿論、極性の高い化合物蒸気が存在しない状況下での種々のガス透過用の膜、または液透過用の膜としても使用することができる。

【0002】 本発明はまた、この透過膜の応用および関連技術に関するものである。本発明の透過膜は、例えば、燃料電池や電解コンデンサー等の用途に使用することができる。

【0003】 燃料電池は燃料として水素を使用するが、この水素は直接水素の供給を受けるか、メタノール、メタンやガソリン等の炭化水素を水蒸気などで改質することによって得られる。直接水素を供給するシステムは、システムの構造を簡略化できる点で有利である。しかし、高圧水素ポンプや液体水素タンクを用いた場合、安全性や重量の点で問題であり、水素吸蔵合金を用いた場合、価格と重量の点が問題となる。また、水素を供給するためのインフラが整備されていない点でも問題である。一方、炭化水素を改質する方法は、改質器などが必要となりシステムの構造が複雑化するが、燃料貯蔵部が軽量であり、燃料を供給するインフラの整備が水素より容易と考えられる。炭化水素の改質に水蒸気を用いた場合、改質器で以下の反応が起こる。

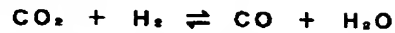
【0004】

【数1】

り進めることができる。従って、反応原料である水より反応生成物である水素を選択的に透過する膜は極めて重

要である。

【0006】また、改質ガスには以下に示すシフト反応により微量の一酸化炭素が混入する。



*

【0008】一酸化炭素は燃料電極上の触媒を被毒することが知られている。従って、改質反応系から素早く H_2 と CO_2 を除去できれば CO の生成を抑えることができる。また、一酸化炭素より水素を選択的に透過する膜は、燃料電極の被毒物質である一酸化炭素を除去することもでき更に有用である。この場合も、水より水素を選択的に透過する膜でないと、改質ガス中に共存する水が膜の細孔内に吸着され、水素の透過量が少なくなる。従って、水より水素を選択的に透過する膜は、水蒸気の存在下での水素／一酸化炭素ガスの分離においても、極めて重要である。

【0009】本発明の透過膜を電解コンデンサに用いることもできる。電解コンデンサは密封容器内に電解液を保持しており、電解コンデンサ作動中に電解液が徐々に分解し、水素ガスが発生する。発生した水素ガスの圧力により電解コンデンサが破損を引き起こしていた。本発明の透過膜を用いると、電解コンデンサの寿命を、十分に引き伸ばすことができ、かつ電解コンデンサの使用上の安全も確保することができる。

【0010】

【従来の技術】従来、水素を選択的に透過させる膜として、パラジウム膜が知られている。例えば、メタンの水蒸気改質では、生成する水素を選択的に透過させることで、反応平衡を著しく生成物側へ傾けることも可能である。しかし、パラジウム膜の水素透過機構は、水素の解離を伴う溶解拡散機構であり、透過速度を実用化レベルまで上げるためには、300℃以上、数十気圧で水素ガスを供給せねばならない。この透過条件の厳しさから、燃料電池や電解コンデンサ用途への適用は困難である。また、パラジウムは非常に高価であり、この点からも工業的には実際上使うことは困難である。

【0011】燃料電池に供給する水素を含むガス（例：炭化水素を水蒸気改質したガス）から一酸化炭素を除去する方法としては、一酸化炭素のみを触媒上で選択的に酸化する方法が提案されている。特開平11-130406号公報においては、ゼオライトに白金族系金属を担持した触媒上で改質ガスと酸素を反応させ一酸化炭素を除去する方法が提案されている。特開平10-247154号公報においては、ゼオライト、シリカ、またはアルミナにロジウムやルテニウムを担持した触媒を用いる方法が提案されている。しかし、これらの方法では、選択酸化触媒塔とその加熱部を搭載するため装置が大きく、複雑化する。また、改質時に過剰の水蒸気を用いた場合、改質ガス中にも水蒸気が混入し、触媒活性を低下させるし、過剰の水蒸気を除去できない。

【0012】電解コンデンサ分野においては、特開昭6

*【0007】

【数2】

(2)

2-112314号公報あるいは特開昭62-272515号公報において、電解コンデンサ内に発生する水素ガスをポリイミド、ポリ4フッ化エチレン、またはポリプロピレン等からなる中空糸状の透過膜を使って、外部に排出する方法などが提案されているが、まだ水素ガスを十分排出して内圧上昇防止するまでの効果が十分でない。さらに、電解コンデンサにおいては、電解液が、電解コンデンサから蒸気として透過してくるため、内部電解液の組成が変化し、電解コンデンサの特性が変化するという大きな欠点があった。

【0013】また、近年、ゼオライトを用いた膜が盛んに研究されているが、特定の透過特性をもつゼオライト膜を再現性良く得ることは困難である。更に(1)25℃での水素透過速度が $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以上である膜、かつ(2)水素を良く透過するが、水蒸気および／またはエチレングリコールは透過しにくいゼオライト膜については、これまで提案されていない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の欠点を解消しようとするものであり、実質的に水素と親和性のあるパラジウムのような高価な金属を含まず、耐熱性と耐薬品性に優れ、水素を良く透過し、(1)水素より水蒸気を透過しにくい(2)エチレングリコール蒸気を透過しにくい膜を提供することにある。

【0015】本発明の他の目的は、この透過膜の応用および関連技術に関するものであり、上記透過膜の透過性を有効に活用してなる上記透過膜を有する燃料電池システム、炭化水素の水蒸気改質装置、およびアルミ電解コンデンサを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、鋭意検討した結果、以下の構成を有する発明に至った。

【0017】本発明の請求項1に記載の発明は、65℃での水素透過速度 V_{H_2} ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) と水蒸気透過速度 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の比 $V_{\text{H}_2}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ が20以上、かつ85℃での水素透過速度 V_{H_2} ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) とエチレングリコール蒸気透過速度 V_{EG} ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) との比 $V_{\text{H}_2}/V_{\text{EG}}$ が50以上であることを特徴とするパラジウムを主成分としない透過膜である。

【0018】また、本発明の請求項2に記載の発明は、次の(1)と(2)の特性を満たす透過膜である。

【0019】(1)25℃での水素透過速度が $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以上であること。

【0020】(2) エチレングリコールの入った試験管を該膜で封じ、85℃のオープンに入れて、その減量速度を測定したとき、その値が膜1cm²当たり6×10⁻³(g/時間)以下であること。

【0021】また、本発明は、アルミナ源としてペーナイトまたは擬ペーナイトを使用すること、および/またはシリカ源とアルミナ源を有する膜状物を水蒸気で処理するゼオライト膜の製法が含まれる。

【0022】また、本発明は上記記載の透過膜またはゼオライト膜を有する燃料電池システム、上記記載の透過膜またはゼオライト膜を有する水蒸気改質装置、上記記載の透過膜またはゼオライト膜を有する電解コンデンサーが含まれる。

【0023】また、本発明は炭化水素を水蒸気で改質した後、改質ガスを上記記載の透過膜またはゼオライト膜に接触させ、改質ガスから水素を水蒸気より選択的に透過させる方法が含まれる。

【0024】本発明の請求項14に記載の発明は、上記に記載の透過膜またはゼオライト膜を用いた気体または液体の分離方法に関する発明である。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳述する。

【0026】先ず、本発明の透過膜について説明する。

【0027】本発明の透過膜は、65℃での水素透過速度 V_{H_2} (mol/(m²·s·Pa)) と水蒸気透過速度 V_{H_2O} (mol/(m²·s·Pa)) の比 V_{H_2}/V_{H_2O} が20以上、かつ85℃での水素透過速度 V_{H_2} (mol/(m²·s·Pa)) とエチレングリコール蒸気透過速度 V_{EG} (mol/(m²·s·Pa)) との比 V_{H_2}/V_{EG} が50以上であることを特徴とするパラジウムを主成分としない透過膜である。水素が選択的に透過する膜としては、パラジウム膜などの緻密膜が知られているが、パラジウムを主成分としない膜で水素を水蒸気やエチレングリコールより高い選択率で透過するものは今まで知られていない。

【0028】また、本発明は、次の(1)と(2)の特性を満たす透過膜に関するものである。

【0029】(1) 25℃での水素透過速度が10×10⁻⁷ (mol/(m²·s·Pa)) 以上であること。

【0030】(2) エチレングリコールの入った試験管を該膜で封じ、85℃のオープンに入れて、その減量速度を測定したとき、その値が膜1cm²当たり6×10⁻³ (g/時間) 以下であること。

【0031】室温でこのように大きな水素透過速度を示しながら、エチレングリコールは透過しにくい膜は今まで知られていない。

【0032】ここで言う透過膜は、透過膜全体が水素透過選択性を有する材質でできていても良いが、通常は透過速度を大きくするために、マクロポアを有する多孔質支持体の上に水蒸気および/またはエチレングリコールより水素を選択的に透過する膜を担持する方法が好んで

用いられる。このようにマクロポア多孔質支持体上に担持された水蒸気および/またはエチレングリコールより水素を選択的に透過する膜を機能層(または機能膜)という。請求項2に記載した発明膜の透過性を示すためには、機能層の厚さは薄い方が好ましい。機能層の好ましい厚さは選ぶ機能層の素材によって異なるが、500μm以下が好ましく、更に好ましくは100μm以下である。機能層は薄ければ薄い方が好ましいが、余り薄くなりすぎて緻密性が失われてはいけなく、緻密性があるということは、無孔という意味ではなく、ピンホールや欠陥に起因する穴がないということである。

【0033】本発明で用いられる多孔質支持体は、薄く、そして、強度が弱いあるいは脆い機能層の部分が壊れるのを防止するために用いられるものであり、多孔質支持体は、剛直であることが好ましい。

【0034】簡単にしなるような多孔質支持体の場合には、機能層を破壊から守ることができないことがある。また、多孔質支持体そのものが簡単に手で触って壊れるような強度の膜では、工業的な実用に適さない。

【0035】また、本発明は透過膜に関するものであるから、機能層を支持する支持体としては、機能層の透過性を阻害しない程度の、多孔性が必要である。

【0036】多孔質支持体の材質は、上記のような性質があれば、特に限定されないが、一例として金属、金属酸化物等のセラミックス、および有機ポリマが挙げられる。強度や剛直性の観点から、金属および金属酸化物等のセラミックスが好ましく用いられる。中でも耐熱性と耐薬品性の観点から、金属酸化物が最も好ましく用いられる。金属酸化物としては、特に限定されないが、アルミナ、ジルコニア、シリカ、ムライト、コーゼライト、チタニア、ゼオライト又はゼオライト類似物等が好ましく用いられる。金属の例としては、ステンレス製の多孔質支持体(焼結金属)等が挙げられる。耐熱性が不要でない用途においては、有機ポリマの多孔質支持体も剛直であれば用いることができる。この場合も、機能層部分の破壊を防ぐため、手で曲げようとしたときに、目で見て曲がらない程度の剛直性を有しているものが好ましい。

【0037】多孔質支持体の形状も特に限定されることがなく、例えば、球状、平板状、チューブ状、モノリス状、およびハニカム状等、通常市販されている形状のものが利用できる。電解コンデンサに用いる場合は、多孔質支持体は円柱状の平板が最も好ましい形状である。また、分離膜として使用する場合は、多孔質支持体は高い表面積が必要であり、チューブ、モノリス、またはハニカム状の形状であることが好ましい。

【0038】本発明で用いられる多孔質支持体の製造方法は、特に限定されないが、通常、セラミックスなどの粉末をそのまま、あるいはセラミックスなどの粉末に成型用の助剤やバインダーを添加して、押し出し成形する

か、またはプレス成形を行ない、乾燥と焼成等の工程を経て、製造する方法を採用することができる。

【0039】最適な焼成温度は、多孔質支持体の素材によって異なるが、少し焼結が始まる程度の温度が強度の点で望ましい。好適な焼成温度は、素材や粒子の大きさによって異なるが、一般には600℃～2,000℃、好ましくは800～1,500℃、特に好ましくは900～1,400℃である。焼成後に、薬液等による洗浄などの処理を施しても構わない。また、成形した多孔質支持体に、ディップコーティング等の方法で、細かい粒子でコーティングして多孔質支持体の細孔径を制御したり、機能層との親和性を制御したり、あるいは表面荒さを制御したりすることも好ましく行なわれる。このようなコーティング等による層を中間層というが、この中間層を1層以上設けることは、いずれの機能層を使用する場合にも、好ましく行なわれる。

【0040】多孔質支持体の細孔径が大きすぎると、機能層が膜化せず穴が生じたり、あるいは多孔質支持体の細孔の中に機能層原料液が浸透しすぎて、最終的に機能層によって多孔質支持体の穴が塞がってしまう、つまり、ガスが機能層中を透過する距離が長くなりすぎるため、十分なガス透過量が得られないという欠点が生じることがある。そのため多孔質支持体の平均細孔径は、10μm以下が好ましく、更に好ましくは5μm以下、更に好ましくは1μm以下、特に好ましくは0.5μm未満である。このように細孔径を制御する意味でも上記の中間層は好ましく利用される。平均細孔径の下限は、透過させる分子の大きさによって異なり特定できないが、所望分子の透過性の観点からは、0.01μm以上の平均細孔径があった方がよい。

【0041】また、多孔質支持体の平均細孔径は通常水銀ポロシメーターを用いて測定することができる。簡便的には、中間層を構成しているセラミックス粒子の大きさが均一であれば、その粒子の大きさを平均細孔径といっても大差はない。

【0042】本発明の透過膜において、機能層は、多孔質支持体のどの部分に形成しても構わない。機能層は、多孔質支持体の片面もしくは両表面、または内部、あるいは表面と内部の両方に形成することができる。機能層を形成する場合、機能層の膜厚の制御の点においては、多孔質支持体の表面にコーティングすることが好ましく、機能層の強度の点では多孔質支持体の内部に形成することが好ましい。また、チューブ状の多孔質支持体においては、その内側にコーティングしても、外側にコーティングしても構わない。モノリス状やハニカム状の多孔質支持体の場合も、何処に機能層を設けても構わないが、これらの場合は、内側にコーティングした方が表面積が大きくなるので好ましい。

【0043】本発明で言うところの水素透過速度の測定方法を以下に述べる。例えば、1cm²の透過膜の一方に

2気圧の水素ガスを供給し、膜の反対側から透過してきたガスを石鹼膜流量計で測定する。この方法を用いると、毎秒1ccの水素ガスが透過した場合の透過速度は、 4.5×10^{-6} (mol/(m²·s·Pa))となる。

【0044】上記方法で測定した水素透過速度の範囲について述べる。透過膜の水素透過速度は小さすぎても、大きすぎても問題が生じる。水素透過速度が 1×10^{-7} (mol/(m²·s·Pa))より小さいと、例えば、後述する燃料電池に適用した場合に、改質器から発生する水素ガスを透過させるためには膨大な膜面積が必要となり、実用化には適さない。そのため、水素の透過速度は、 1×10^{-7} (mol/(m²·s·Pa))以上である必要があり、 10×10^{-7} (mol/(m²·s·Pa))以上がより好ましい。また、例えば、後述する電解コンデンサに適用した場合に、水素透過速度が 1×10^{-10} (mol/(m²·s·Pa))より小さいと、電解コンデンサ内部で発生する水素ガス量が、透過膜を通して電解コンデンサ外部へ放出される量より多くなり、その結果、電解コンデンサ内部の水素圧が高まり、電解コンデンサが破壊されることになる。そのため、水素の透過速度は、 1×10^{-10} (mol/(m²·s·Pa))以上である必要があり、 1×10^{-9} (mol/(m²·s·Pa))以上がより好ましい。

【0045】透過速度の上限は特に限定されるものではないが、 1×10^{-5} (mol/(m²·s·Pa))より小さい方が好ましい。これは、透過速度が 1×10^{-5} (mol/(m²·s·Pa))より大きいと、水素だけでなく他の成分も良く透過するため結果的に選択性が無くなることがあるからである。

【0046】本発明の透過膜は、水素透過速度が一定値以上であるだけでなく、水素透過速度と水蒸気透過速度の比が一定値以上であることが望ましい。その水蒸気透過速度の測定方法は以下の通りである。水の入った試験管を該透過膜で封じ、65℃の乾燥機にいて、その減量速度を測定する。65℃での水の蒸気圧が 2.5×10^4 Pa、乾燥機内の水蒸気濃度を0 Paと仮定すると水蒸気圧力差は 2.5×10^4 Paとなる。透過時間、膜面積、重量減量から水蒸気透過速度を導き、単位を(mol/(m²·s·Pa))とする。この値を水蒸気透過速度： V_{H_2O} (mol/(m²·s·Pa))とする。本発明膜は、その値と65℃での水素透過速度： V_{H_2} (mol/(m²·s·Pa))との比 V_{H_2}/V_{H_2O} が20以上であることが好ましい。この値は大きいほど好ましく、30以上がさらに好ましい。

【0047】かつ、本発明の透過膜は、水素透過速度とエチレングリコール透過速度の比が一定値以上であることが望ましい。そのエチレングリコール透過速度の測定方法は以下の通りである。エチレングリコールの入った試験管を該透過膜で封じ、85℃のオープンにいて、その減量速度を測定する。85℃でのエチレングリコールの蒸気圧が 1.05×10^4 Pa、乾燥機内のエチレングリコール濃度を0 Paと仮定するとエチレングリコール圧力差

は 1.05×10^3 Paとなる。透過時間、膜面積、重量減量からエチレングリコール透過速度を導き、単位を $(\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}))$ とする。この値をエチレングリコール透過速度： V_{EG} ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)とする。本発明膜は、その値と85℃での水素透過速度： V_{H_2} ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)との比 $V_{\text{H}_2}/V_{\text{EG}}$ が50以上であることが好ましい。この値は大きいほど好ましく、100以上がさらに好ましい。

【0048】また、エチレングリコールの減量の表記単位を $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ とすると、85℃での減量速度は $6 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下であることが好ましい。この値は小さいほど好ましく、 $5.5 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下であることが更に好ましい。

【0049】また、本発明にある透過膜の耐熱性は特に限定されるものではないが、以下に示す(1)から

(3)の空气中での加熱処理を(1)から(3)の順に1回行った後の水素透過速度と、(1)から(3)の順に2回行った後の水素透過速度が10%以上変化しない耐熱性を有することが好ましい。

【0050】(1)室温から550℃まで0.6℃/分で昇温。

【0051】(2)550℃で4時間保持。

【0052】(3)550℃から室温まで1.2℃/分で降温。

【0053】上記処理を1回行うことで、膜表面や内部に付着し透過速度を低下させている成分を除去することができる。処理後の水素透過速度は、水素を透過させる用途に使用したときに十分な透過量を示す値であることが必要であり、 $1 \times 10^{-10} (\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}))$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-9} (\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}))$ 以上がより好ましい。また、(1)から(3)の空气中での加熱処理を(1)から(3)の順に1回行った後の水素透過速度と、(1)から(3)の順に2回行った後の水素透過速度が10%以上変化しないということは、本発明の膜は上記熱処理により透過性能が変化しない程度の耐熱性を有するということである。2回処理後の水素透過速度も、水素を透過させる用途に使用したときに十分な透過量を示す値であることが必要であり、 $1 \times 10^{-10} (\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}))$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-9} (\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}))$ 以上がより好ましい。

【0054】また、本発明に用いる透過膜の素材は限定されるものではないが、次の(1)から(5)の成分の少なくとも一つの成分を含むことが好ましい。

【0055】(1)ゼオライト

(2)無機酸化物微粒子

(3)シリコーンゴム、シリコーンレジンまたはシリコーンオイル

(4)有機高分子化合物

(5)カーボン

上記(1)に記載のゼオライトとは、分子サイズの細孔

径を有した結晶性無機酸化物である。分子サイズとは、世の中に存在する分子のサイズの範囲であり、一般的には、0.2から2nm程度の範囲を意味する。ゼオライトとは、結晶性シリケート、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケート、結晶性アルミノフォスフェート、あるいは結晶性メタロアルミノフォスフェート等で構成された結晶性マイクロポーラス物質のことである。

【0056】結晶性シリケート、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケート、結晶性アルミノフォスフェート、結晶性メタロアルミノフォスフェートの種類は特に制限がなく、例えば、アトラス オブ ゼオライト ストラクチュア タイプス(マイヤー、オルソン、バエロチャー、ゼオライト、17(1/2)、1996)(Atlas of Zeolite Structure types(W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Zeolites, 17(1/2), 1996))に掲載されている構造をもつ結晶性無機多孔性物質が挙げられる。

【0057】また、ゼオライトの種類としては、その結晶がもつ細孔入り口径は小さい方が好ましく、0.8nm以下0.2nm以上が特に好ましい。更に好ましくは、0.6nmから0.2nmである。ゼオライトでは、細孔の大きさをしばしば、酸素n員環という表現を使うが、本発明では5員環から12員環のゼオライトが好ましく用いられる。特に好ましくは10員環以下のゼオライトである。このようなゼオライトの具体例として、アトラス オブ ゼオライト ストラクチュアタイプス(マイヤー、オルソン、バエロチャー、ゼオライト、17(1/2)、1996)(Atlas of Zeolite Structure types(W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Zeolites, 17(1/2), 1996))に掲載されているゼオライト、それらを3文字で表された構造で言うと、ABW, AEI, AFG, AFT, AFX, ANA, APC, ATN, ATO, ATT, ATV, AWW, BIK, BRE, CAN, CAS, CHA, CHI, DAC, DDR, DOH, EAB, EDI, ERI, EUO, FER, GIS, GOO, JBW, ZK-5, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTN, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MTN, MTT, NON, PAU, RHO, RON, RS N, RTE, RTH, RUT, SGT, THO, TON, VET, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON構造のゼオライトが挙げられる。ゼオライト構造は特に限定されるものではないが、本発明ではMFI型構造が好んで用いられる。

【0058】ゼオライトの組成は特に制限はないが、シリカ成分が多いものが好ましい。一般にゼオライトは、モレキュラーシーブと呼ばれるように、分子をサイズ差で分けることができる。水素、水、一酸化炭素、二酸化炭素のそれぞれの最小分子サイズ(キネティックダイアミター: Kinetic Diameter)は、それぞれ0.29、0.26、0.38、0.33nmであり(ブレック著「ゼオライト モレキュラー シーブス(1974年ジョンウィリー アンド サンズ出版)p636~637)、最小分子サイズの関係からみると、水と水素の混合系のガスから、

水素だけを選択的に透過させることは非常に困難である。本発明は、このような困難な水素だけの透過を実現した意味で重要な意義を有する。このような水素だけの選択透過のメカニズムは未だ明らかにされていないが、水素を透過する大きさの細孔があり、膜の表面および／または細孔が、水をはじく疎水性の性質をもっていることが必要であると考えられる。このような観点からすれば、ゼオライトは、ハイシリカまたは純シリカのものをを用いることが好ましい。従って、ゼオライトは、結晶性シリケート、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケートゼオライトまたはゼオライト類似物で、特にハイシリカのものは、細孔内が疎水性であると考えられるので好ましい。例えば、結晶性アルミノシリケート中のシリカ成分の濃度を表す方法として、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が用いられる。この値が大きいほどゼオライトは疎水性を示す。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の範囲は特に限定されるものではないが、本発明では30以上のものが好んで用いられる。

【0059】シリカについては、珪素と酸素以外のヘテロ原子の存在量は、珪素／ヘテロ原子の割合がモル比で5以上である場合を一般にハイシリカというが、本発明では、10以上が好ましく、更に好ましくは、30以上で、特に好ましくは50以上である。この数字は大きいほど好ましい。

【0060】また、純シリカとは、実質的にシリカのみで構成されたゼオライトのことである。そのようなゼオライトができる構造としては、アトラス オブ ゼオライトストラクチャー タイプス（マイヤー、オルソン、バエロチャー、ゼオライト、17（1/2）、1996）：Atlas of Zeolite Structure types (W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Zeolites, 17(1/2), 1996)に掲載されているゼオライト、それらを3文字で表された構造で言うと、ANA, BIK, BRE, CAN, CAS, CHA, CHI, DAC, DDR, DOH, EAB, EDI, ERI, EUO, FER, GIS, JBW, KFI, LAU, LEV, LTA, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MTN, MIT, NON, PAU, RHO, RON, RTE, RTH, RUT, SGT, THO, TON, VET, WEI, YUC構造が挙げられる。中でも容易にハイシリカのものが作れる構造としては、DDR, DOH, EUO, FER, LEV, MEL, MEP, MFI, MFS, MTN, MT, NON, RTE, RTH, RUT, TON構造のゼオライトが挙げられる。最も好ましい構造は、MFI構造である。その理由は、結晶化しやすく、膜を生成しやすいからである。

【0061】しかしながら、本発明のゼオライトは、この例に限られるものではない。上記参考文献が発行された後に新たに見いだされたゼオライト、例えば、CFI (CI T-5)等も本発明のゼオライトに含まれる。勿論、ゼオライト自体がハイシリカや純シリカのものでなくても、供給ガスと接触する部分が、疎水性をもっていればよく、例えば表面に疎水化処理を施したゼオライトを用いることができる。その疎水性処理の方法は特に限定されないが、一般に公知になっているいずれの方法も利用することができる。その例としては、シリコーンゴムなどのシ

リコーン化合物またはアルキルアルコキシシラン、アルキル塩素化シラン等のシランカップリング剤による処理や、フッ素系の撥水付与剤による処理などが挙げられる。処理の仕方は、特に限定されないが、例えば水などの溶剤に、分散又は溶解されたシリコーン系コーティング剤液に、ゼオライト膜を浸漬もしくは接触させ、または塗布することによって行なわれる。中でも最表面層がシリコーン化合物で被覆されたゼオライトからなる機能層である透過膜は、本発明では特に好ましく使用される。

【0062】機能層がゼオライトである場合、ゼオライト結晶の表面は、多数のOH基が存在するため、例えば、機能膜表面に、水、エチレングリコール、あるいはγブチロラクトン等の親水性の液体が接触した場合に、液膜を表面に形成してしまい、しばらくガス透過が起こらなくなることがある。しかしながら、最表面が薄くシリコーン化合物で処理されていると、前述のような親水性の液体が接触しても液滴となり、液膜として付着せず、ガス透過性への影響が少なくなることが、最表面にシリコーン化合物を塗ることの利点である。

【0063】本発明でその他の素材として用いられる（2）無機酸化物微粒子、（3）シリコーンゴム、シリコーンレジンまたはシリコーンオイル、（4）有機高分子化合物および（5）カーボンについては、後で詳しく説明される。

【0064】ゼオライトの多孔質支持体へのコーティング方法は特に限定されないが、一般には、ゼオライトを含む膜は、多孔質支持体または中間層を設けた多孔質支持体に直接コーティングするかまたは有機及び／又は無機のポリマーの膜に含有させてコーティングする。以降、多孔質支持体は、中間層を設けた多孔質支持体も含めることとする。

【0065】ゼオライトを含む透過膜の製造方法は、特に限定されないが、一般に知られている方法が適用できる。例えば支持体上に、ゼオライト膜を支持体上にコーティングする場合、ゼオライトを合成するための前駆体ゲル中に、支持体をつけて、水熱処理する方法（例：特開昭63-291809号公報）、支持体に予めゼオライトの種結晶を、コートしてから前駆体ゲルにつけ水熱処理する方法（例：特開平7-109116号公報）、前駆体ゲルを支持体表面にコーティングしたあと乾燥し、その後水蒸気で処理する方法（水蒸気法）（例：特開平7-89714号公報）、あるいはゼオライト微粒子をそのままコーティングする方法などの方法（特公平5-50331号公報）が適用できる。前駆体ゲルを支持体表面にコーティングしたあと乾燥し、その後水蒸気で処理する方法で作られた膜は、水素選択透過性の点で優れており、好ましく用いられる。この方法は必要な量の前駆体だけを、支持体上に、コーティングするため廃液が少ない長所がある。

【0066】ゼオライト前駆体とは、一定時間加熱するなどしてゼオライトになりうる混合物であり、シリカ源、アルカリ源、有機テンプレート、水等が含まれたものである。必要に応じてアルミナ源等も含まれる。ここで必須のものはシリカ源と水でありその他のものは作るゼオライトの種類により異なる。

【0067】シリカ源としては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、水ガラス、沈降シリカ、シリコンアルコキシド等が使われる。アルカリ源は、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などである。

【0068】有機テンプレートは、ゼオライトの孔を構築する有機化合物の型剤であり、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩やクラウンエーテル、アルコールなどが用いられる。

【0069】アルミナ源は、結晶性アルミノシリケートゼオライトを作るときに必要である。例えば、水和アルミナであるペーマイト、擬ペーマイト、または硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等のアルミニウム塩、または水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキシド等が使用できる。本発明で用いるアルミニウム源は特に限定されるものではないが、ペーマイト、および擬ペーマイトが好んで用いられる。ここで言うペーマイトとは、 $Al(OH)_3$ で表される水酸化アルミナのことである。これは水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)を $150\sim 375^\circ C$ で熱水処理することにより得られる。この熱水処理時の水蒸気処理温度や水蒸気濃度により、他の構造を有する水酸化アルミナが混入する。それらを擬ペーマイトという。市販品では、コンデア社のPural等が知られている。

【0070】ゼオライトの種結晶、ゼオライトの前駆体を支持体にコーティングする方法は、特に限定されず、公知のいかなる方法も適用できる。例えば、支持体をスラリー中、浸した後、そのまま引き上げるディップコート法、筆やブレードなどで塗布する方法、支持体の片側をスラリーに接触させ、もう一方から減圧する方法、支持体の片側からスラリーを圧力を加えて押し込む方法、支持体を回転させながら塗布液を滴下するスピンコート法、塗布液を支持体に噴霧してコーティングするスプレーコート法が考えられる。

【0071】また、種結晶は、多孔質支持体の細孔内に存在させた方が、膜の強度や耐圧性、緻密性の点で好ましいが、支持体表面に付着している状態でも差し支えない。

【0072】ゼオライト膜ができたかどうかは、薄膜X線回折法によって測定できる。具体的には、例えば、X線源に $CuK\alpha$ を用い(波長 $=0.154nm$)、入射角を3度

に固定し、スキャン速度を 2θ 4度/分で平行光学系でX線回折測定することができる。得られたX線回折パターンと既知の文献のX線回折パターンを比較することによって同定できる。また、各ピークのピーク強度比を比較することによって、ゼオライト膜の配向性について考察することができる。

【0073】以上のようにしてゼオライト膜は、多孔質支持体上にコーティングされるが、ゼオライト膜のコーティングは2回以上行っても良い。また2回以上行った方が緻密性の点で好ましい。

【0074】ゼオライト膜は、生成した後、水洗、乾燥、焼成等の処理を加えても良い。ゼオライト膜が形成したかどうかは、薄膜用のX線回折装置を用いて確認できる。生成したゼオライト膜を焼成する場合は、生成したゼオライト膜に、亀裂を発生させないために、なるべく時間をかけて昇温する。好ましくはその昇温速度は $3^\circ C/min$ 以下、更に好ましくは $2^\circ C/min$ 以下、特に好ましくは $1^\circ C/min$ 以下で昇温する。勿論、降温速度も低い方が良い。好ましくはその降温速度は $5^\circ C/min$ 以下、更に好ましくは $3^\circ C/min$ 以下、特に好ましくは $2^\circ C/min$ 以下で降温する。焼成温度は、一般には $150\sim 600^\circ C$ 程度である。

【0075】ゼオライトを含む透過膜を無機及び/又は有機の高分子の複合膜にする場合は、予め水熱合成法もしくは水蒸気法でゼオライトを作った後その粒子を高分子と混合しその後製膜する。方法はこれに限られるものではなく、ゼオライトが混入した高分子ができればそれでよい。また、ゼオライトの膜を作った後、高分子をコーティングしても良い。混合させるポリマーの種類は、特に限定されないが例えばシリコンゴム、ポリスルホン系ポリマー、フェノール樹脂などである。

【0076】ゼオライトを含有する透過膜は、ゼオライトの結晶内の孔以外の孔は、なるべく少ない方がよい。そのような結晶内以外の孔を少なくすることを、緻密化処理という。このような結晶外の孔(結晶と結晶の間の隙間)はなるべく少ない方が良いので、透過膜に対してこの緻密化処理を行った方が好ましい。勿論緻密化処理を行わなくても緻密な膜ができている場合は、緻密化処理を行う必要はない。緻密化処理の方法としては、公知の方法が使用できるが、具体例として、ゼオライトの孔には入らないが、それ以外の孔、例えば結晶と結晶の間の粒界に生じた孔には入りうるサイズの有機物を含浸させ、その後窒素ガスなど実質酸素の存在しないガス中で焼成し、炭化してその細孔を埋めるなどの方法が挙げられるがこの方法に限定されるものではない。また、炭化しやすいフェノール樹脂等で処理した後加熱するなどして、結晶外の孔を埋めたり、カーボンとの複合膜にすることもできる。シリコン等の高分子化合物を粒界に生じた孔に埋め込んでも良いし、これらとの複合膜にしても良い。モノマーを粒界に導入しそこで高分子化させて

も良い。

【0077】ゼオライトは、イオン交換点を持つことがあるが、イオン交換点に交換されているカチオンに特に制限はない。例えば、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 La^{3+} 等あらゆるカチオンを交換することができ、何がイオン交換点に入っているとも良い。

【0078】本発明における機能層は、無機酸化物の微粒子のみの集合体であっても良い。これは、ゼオライトとは違い、微粒子同士の間隙の微細孔を積極的に利用した透過膜である。微粒子の大きさが小さくなればなるほど透過膜の細孔径は小さくなり、透過選択性にとって好ましい。本発明においては、無機酸化物によって形成された機能層が、マイクロポア（2 nm以下）を有することが好ましい。無機酸化物微粒子による機能層の形成方法は、特に限定されないが、多孔質支持体に、無機酸化物微粒子の分散したコロイド、スラリー等を塗布、浸せきする方法や、多孔質支持体に化学蒸着法で酸化物微粒子を付着させる方法が挙げられる。多孔質支持体、緻密化処理、疎水化処理に関しては、前述のゼオライトの機能層に関する説明と同じである。ゼオライト、シリコン化合物、有機高分子、カーボンなどの他の機能層との複合化も好ましく行われる。

【0079】シリコンゴム及び／又はシリコンレジン及び／又はシリコンオイルも本発明透過膜の機能層の材料として使用できる。特に、シリコンゴムを含むものが好んで用いられる。本発明に言うシリコンとは、シロキサン結合を骨格とし、そのケイ素原子に有機基などが結合した有機ケイ素高分子化合物をさす。シリコンゴムはシリコンからなる素材の一つで、高重合度の線状のポリオルガノシロキサンを中程度に橋掛けし、ゴム状弾性を示すようにしたもので、別名シリコンエラストマーとも呼ばれる。シリコンゴムは有機系樹脂に比べ、耐熱性、耐薬品性にも優れており、150℃以上の高温の用途にも使える。シリコンゴムはその性質から様々な方法で分類されるが、加硫温度の点からは、熱加硫型、低温加硫型、室温硬化型に分類することができる。

【0080】熱加硫型シリコンゴムは、加硫時にパーオキサイド加硫剤の分解温度以上に加熱する必要があるが、これによって初めてゴム弾性が得られるタイプのシリコンである。熱加硫型シリコンゴムの原料は主に固形状であり、ミラブルゴム（混練りできるゴム）と言われるが、必ずしも固形状であるわけではない。

【0081】これに対し、低温硬化型シリコンゴムは、液状またはペースト状をしていて、硬化剤を加えた後の常温でのポットライフが長く、作業性に優れる。また、硬化時に熱加硫型シリコンゴムほどの高温を必要とせず、100から150℃に加熱することで急速に硬

化が進むタイプである。

【0082】これに対し、室温硬化型シリコンゴムは文字通り、室温で硬化反応が進行してゴム弾性体となるシリコンゴムである。室温硬化型シリコンゴムも硬化前は液状、またはペースト状をしている。これら硬化温度の違いは原料中のポリオルガノシロキサンの重合度や添加剤、充填剤、架橋剤の種類や量により異なる。本発明に用いられるシリコンゴムの種類は特に限定されるものではないが、作業性の良さから、低温加硫型シリコンゴム、および室温硬化型シリコンゴムが好んで用いられる。

【0083】なお、シリコンゴムには一般に言われるシリコンレジン（シリコン樹脂）も含まれる。シリコンレジンは上記3種類のシリコンゴムに比べ、格段に架橋密度が高く、堅い材料である。シリコンレジンはストレートシリコンレジンとシリコン変性有機レジンに大別される。ストレートシリコンレジンはその成分がシリコンのみからなるものであり、シリコン変性有機レジンにはシリコン成分と有機樹脂との共重合体である。必要な透過量に応じ、シリコンレジンを用いても良い。

【0084】シリコンゴムの硬化機構は、大別して縮合反応型と付加反応型に分けられる。縮合反応型では、空気中の湿気によって縮合反応が起こり、硬化が進む。一方、付加反応型は主にヒドロシリレーション（ヒドロシリル化）反応であり、副生物を生成しない。

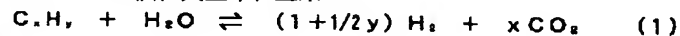
【0085】このようなシリコン化合物は、膜化したときに他の高分子膜に比べて、水素などを良く透過するものの前述のゼオライト膜や酸化物微粒子膜などの多孔膜に比べ、水素の透過速度は低い。その理由は、シリコン膜や後述する有機高分子膜は、分子を高分子中への溶解拡散により透過しており、分子の透過中の抵抗は多孔膜に比べ、大きいものと考えられる。従って、所望の透過量を得るためには、機能層は薄い方が好ましい。ただし、あまり薄すぎると逆に選択性が低くなることがあるため注意が必要である。膜の厚さは特に限定されないが、0.1～500 μmが好ましい。好ましい膜厚は用途によって様々であるが、電解コンデンサ用途においては0.1～200 μm程度がよい。好ましくは0.5～150 μmであり、特に好ましくは1～100 μmである。このような薄い膜になるとそれだけでは、実用的な強度を有さない。そこで本発明では、多孔質支持体にこれらの機能層をコーティングする。支持体の形態や使用方法は、前述の通りである。

【0086】シリコンゴムの原料溶液の成分は特に限定されるものではないが、例えば以下の成分を用いることもできる。まず、いずれのシリコンゴムでもポリオルガノシロキサン（シリコンポリマー）を主原料として、乾式シリカ、湿式シリカなどの補強充填剤、珪藻土、石英粉末などの増量充填剤、種々の添加剤、架橋剤

を有機溶剤に加える方法が好んで適用される。ここで用いられる有機溶媒は上記原料を溶解または高分散できるものならば特に限定されないが、トルエン、キシレン、*n*-ヘプタン、リグロイン、イソプロピルアルコールおよびこれら有機溶媒の混合液が好んで用いられる。また、ポリオルガノシロキサン分子構造は特に限定されるものではないが、ケイ素にメチル基、フェニル基、ビニル基、またはトリフルオロプロピル基が結合したものが好んで用いられる。また、原料ポリマーの重合度も特に限定されるものではないが、コーティング作業の簡便さから10000以下のものが好んで用いられる。

【0087】シリコーンゴムの支持体へのコーティング方法は特に限定されるものではないが、例えば以下の方法を用いることもできる。上記シリコーンゴム原料溶液調製後、これを支持体上に塗布する、または、支持体を上記シリコーンゴム原料溶液に浸す、または、支持体の一方の面に上記シリコーンゴム原料溶液を接触させ、シリコーンゴムをコートする面とは反対側の面から吸引する方法が適用される。これらのいずれかの方法を用いてシリコーンゴム溶液を支持体上に担持した後に、シリコーンゴムを硬化させるために処理を行っても良い。処理方法の例として、大気中、室温で10分～1週間放置したり、200℃以下に加熱し、10分～1週間放置する方法が好んで用いられる。

【0088】有機高分子又はそれを炭化させたカーボンも機能層として有効である。有機高分子としてはポリイミド、テフロン、ブチレンゴム、イソブチレンゴム、またはポリプロピレン、フェノール樹脂が好ましく用いられ、カーボンとしてはポリイミドやポリフェノール等を真空中、窒素気流中、不活性ガス中、又は大気中で焼成して炭化したものが好ましく用いられる。有機高分子の膜は、前述したシリコーン膜と同様非多孔膜であり、多孔膜に比べ水素の透過性は劣るため膜の厚みは薄い方が好ましい。100μ以下、好ましくは10μ以下が好ましい。有機高分子を多孔質支持体にコーティングする方法としては、高分子を溶融又は溶媒に溶かして、塗布、浸せき、噴霧するなどの方法が用いられるがこれに限定されるものではない。カーボンは、炭化しやすい有機高分子、有機物を予めコーティングした後、真空中、窒素*



【0094】また、改質ガスには以下に示すシフト反応により微量の一酸化炭素が混入する。



【0096】このように改質ガスには、水素と二酸化炭素の他に、シフト反応で生成した一酸化炭素、および原料の水蒸気と炭化水素が混入する。

【0097】特に改質反応を充分に行うために、水蒸気を過剰に加えた場合、改質ガス中の水蒸気濃度は高くなる。水蒸気濃度が高い改質ガスを用いると、一酸化炭素酸化触媒の活性が劣化したり、燃料電池の燃料電極上を

* 気流中、不活性ガス中、又は大気中で焼成して得ることができる。カーボンの中でも分子サイズの細孔を有する多孔性のカーボンモレキュラーシーブが特に好ましい。炭化してカーボンモレキュラーシーブになるものとしては、ポリイミドやフェノール樹脂などが例として挙げられるがこれに限られるものではない。有機高分子やカーボンの機能層は、単独で用いても構わないが他の機能層と複合で用いることも好ましく行われる。

【0089】また、本発明は上記記載の透過膜またはゼオライト膜を搭載した燃料電池システムに関するものである。

【0090】次世代の発電システムとして期待されている燃料電池システムは用いるイオン交換膜により、固体高分子型、リン酸型、固体酸化物型、溶融炭酸塩型の4つに分類される。この中の固体高分子型、リン酸型は燃料電池の燃料に水素を供給し、イオン交換膜にプロトン導電性膜を用いるものである。水素の供給方法として、水素を直接供給する方法と、炭化水素から改質して得る方法がある。用いる炭化水素は、改質反応で水素ガスが効率よく発生するものであれば、特に限定されないが、脂肪族炭化水素、アルコール類が好んで用いられる。環境問題を考慮し、生成する H_2/CO_2 比が高くなるような炭化水素が好ましく、特に、メタノール、メタンが好ましい。また、燃料を供給するためのインフラが整備されている点から、ガソリンも好ましい炭化水素の一つである。

【0091】改質方法は、通常知られる改質方法が適用される。例えば、水蒸気を供給する水蒸気改質、酸素や空気を供給する酸化改質が好ましく用いられる。水蒸気改質は吸熱反応、酸化改質は発熱反応であることから、それぞれ加熱、または放熱する必要がある。そこで、加熱や放熱する必要のないように、水蒸気と酸素、または水蒸気と空気を所定の比率で供給するオートサーマル法も好んで用いられる。

【0092】炭化水素の改質に水蒸気を用いた場合、改質器で以下の反応が起こる。

【0093】

【数3】

※【0095】

※【数4】

水蒸気が被覆し発電効率を低下させる、といった問題が生じる。また、水蒸気濃度が高いと、水素濃度がそれだけ低下するため、発電効率が低下する。これに対し、本発明の膜を用いると、改質ガス中から水蒸気より水素を選択的に透過できるため、一酸化炭素酸化触媒の活性劣化を抑制でき、水素濃度の低下が抑制され、かつ、燃料電極上の水の被覆を抑えることができる。

【0098】また、炭化水素の改質反応で生成する一酸化炭素は燃料電極上の触媒を被毒することが知られている。そのため、一酸化炭素より水素を選択的に透過する膜を用いれば、一酸化炭素酸化触媒を用いずに一酸化炭素濃度の低い水素ガスを燃料電極に供給できるため好ましい。一酸化炭素酸化触媒を設置する必要が無いため、装置を簡略化できる点からも好ましい。一酸化炭素より水素を選択的に透過するためには、例えば表面処理したゼオライト膜が有効である。シラン処理を行い、細孔径を小さくしたゼオライト膜を用いて、水素と一酸化炭素の分子径差を利用して分離する方法が好んで用いられる。この場合も、水より水素を選択的に透過する膜でないと、改質ガス中に共存する水が膜の細孔内に吸着され、水素の透過量が少なくなる。従って、水より水素を選択的に透過する膜は、水蒸気存在下での水素／一酸化炭素ガスの分離においても、極めて重要である。

【0099】また、本発明は上記記載の透過膜またはゼオライト膜を搭載した水蒸気改質装置に関するものである。

【0100】炭化水素を水蒸気改質する場合、炭化水素と水蒸気を混合したガスを300℃から800℃の改質触媒に供給する。式(1)に示した反応がある程度進行し、ガス中の水素濃度が高くなると、炭化水素と水の接触確率が低下し、改質反応速度は著しく低下する。更に(2)式により、好ましくない一酸化炭素が生成する。そこで、図1に示すように、触媒反応塔の壁の一部または全てを本発明膜で作製し、生成した水素ガスを水やメタノールより選択的に塔外に除去することで、平衡に支配されることなく、効率よく反応が進むために、改質反応速度を向上させることができる。その結果、効率よく水素を製造できるだけでなく、一酸化炭素濃度の低減にもつながる。また、膜を透過したガスは、通常の改質反応で生成した改質ガスに比べて、水素濃度が高く、かつ水蒸気濃度が低い。このガスを例えば燃料電池の燃料電極部分に供給すると、電極が水蒸気で被覆されることが無く、かつ高い電力が得られる。

【0101】また、本発明は上記記載の透過膜またはゼオライト膜を搭載した電解コンデンサーに関するものである。

【0102】本発明に言う電解コンデンサについて詳述する。

【0103】容器内に、重ね合わされた陽極箔及び陰極箔、一端が該容器の外部に突出している陽極端子及び陰極端子、及び電解液が内蔵されてなる電解コンデンサに、本発明の透過膜を使用すれば、その透過膜が、コンデンサ内部で発生した水素ガスを透過させ、かつ、電解液を液または蒸気として透過させないので、内圧が上昇することなく、しかも電解液の組成も大きく変化しないので、寿命、性能安定性の意味で非常に効果がある。

【0104】本発明の電解コンデンサは、特に制限はな

いが電解液が液状のコンデンサの場合に、特に優れた効果を有する。特に、アルミ電解コンデンサ、中でも大型ねじ端子形アルミ電解コンデンサにおいて、特に有効である。

【0105】以下、図面に基づき、本発明の電解コンデンサについて説明する。図2は、本発明の透過膜を用いた電解コンデンサの例を示す概略横断面図であり、図3は、図2における電解コンデンサの封口栓部分を上から見た概略平面図である。

【0106】すなわち、図2において、陽極箔と陰極箔間にクラフト紙を介在させて巻回した電解コンデンサ素子に電解液を含浸し、封口栓の貫通孔から陽極端子と陰極端子を突出させて、アルミニウム製の容器に収納したものである。図3は、図2の封口栓を上から見た様子を示した図であり、本発明の透過膜は、例えば、図3に示した位置に接着剤などで据え付けることができる。

【0107】本発明の透過膜は、水素を透過するが、水は透過しにくいので、水蒸気や電解液の主成分である水、エチレングリコールやγ-ブチロラクトンは透過しにくく電解液の組成を変えずに、また電気分解により生ずる水素を外部に逃すことができるので、コンデンサの破裂が避けられ、かつ性能を長期間安定化させることができる。

【0108】本発明に使用される透過膜の形態は、平板状の透過膜が好ましく用いられる。また、透過膜の形状は、特に制限なく、大きさは封口栓の大きさより小さければよいが、封口栓の半径より小さいことが好ましい。透過膜の厚さは、特に制限なく、セッティングのときに壊れない程度の機械的強度が保たれていればよい。

【0109】本発明の膜は、上記用途に限定されるものではない。

【0110】例えば、炭化水素を水蒸気で改質した後、上記記載の膜に接触させ、改質ガスから水素を水蒸気より選択的に透過させる方法全般が本発明に含まれる。

【0111】さらには、上記記載の膜を用いた分離方法全般が本発明に含まれる。

【0112】例えば、水、アンモニア、エチレングリコールなどの極性の分子の存在下で、ガスを透過したり、分離したりする用途は多く、ガスを透過する能力だけでなく、前述のような極性分子を透過しにくい性質を備えた膜は、種々の用途に使用できる。例えば、水蒸気を含む空気からの窒素と酸素の分離、水蒸気を含む水素ガスからの水素の精製、水等の極性溶媒中の溶存ガスの脱気などに広く利用できる。

【0113】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。もっとも、下記の実施例は例示のために示すものであって、いかなる意味においても限定的に解釈してはならない。

【0114】

【実施例】(実施例1) [シリカライト膜合成用種結晶

10

20

30

40

50

の合成]

20 gのテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド (TPAOH) の20~25%水溶液 (東京化成社製20~25%水溶液) に、0.28 gの水酸化ナトリウム (片山化学社製試薬1級) を添加して攪拌した。それにさらに、5 gのヒュームドシリカ (アルドリッチ) を添加し、80℃に加熱し透明な水溶液を得た。これをポリ4フッ化エチレン・ラインのオートクレーブに入れ、125℃で8時間加熱したところ、シリカライトの微粒子 (平均粒径約80 nm) が得られた。これに、水を加えて1 wt%シリカライト含有のシリカライトコロイドとした。

【0115】 (実施例2) [種結晶の多孔質支持体へのコーティング]

実施例1で得られた1 wt%のシリカライトコロイド0.1 gを、一辺が1.4 cmの正方形で厚さ3 mmの α -アルミナの多孔質支持体 (日本碍子社製のセラミックス膜 (100 mm×100 mm×3 mm) をこの大きさに切断したもの: 片面のみアルミナ微粒子を厚さ約50 μ m分コーティングされたもの、平均細孔径は0.1 μ m) のアルミナ微粒子で処理された面上に、なるべく均一に滴下してコーティングした後、乾燥し、550℃で3時間焼成し、種結晶がコートされた支持体を得た。

【0116】 (実施例3) [水蒸気法によるZSM-5膜の製造と評価]

実施例2で得られた種結晶がコートされた多孔質支持体のシリカライト粒子 (機能層前駆体) がコーティングされた面に、40 SiO₂ : 0.8 Al₂O₃ : 12 TPAOH (テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド) : 430H₂Oの組成のゲルを、0.1 g滴下し、室温で一晩乾燥させ試料膜とした。SiO₂ 源にはLudox HS-40 (DuPont製) を、Al₂O₃ 源にはPural (CONDEA製) を用いた。図6のように、50 mlオートクレーブ中に、0.5 gの水を入れ、ポリ4フッ化エチレン製の台に上記試料膜を置き、それをオートクレーブ内に設置し、水蒸気自圧下で150℃で5日間加熱した (以下、この操作を水蒸気処理と言う)。水洗し、乾燥後に、ZSM-5の薄膜が多孔質支持体上に形成していることを、X線回折と電子顕微鏡で確認した。次に、この膜状試料を550℃で2時間焼成した。なお、焼成時の昇温速度を、0.6℃/min.とし、降温速度を1.2℃/min.とした。X線回折と電子顕微鏡観察の結果、多孔質支持体上に、焼成後もZSM-5 (シリカ/アルミナ比50) の薄膜が形成していることを確認した。

【0117】 (実施例4) [透過測定用セルの作成]

本装置を図4を用いて説明する。この装置は、ステンレス鋼製で、ガス供給口からガスを供給する。透過膜は、弾性体であるシリコンゴムを介して固定されており、透過膜の機能層を有する面がガス供給口に示すガス側を向いている。シリコンゴムと透過膜の隙間からガスが

漏れることを防ぐために、透過膜の機能層を有する面とは反対側の面は、ステンレス鋼製の金具で押さえつけられている。また、この金具は、Oリングで固定されているため、透過膜を透過後のガスが、透過ガス出口以外から漏れ出ることがない。

【0118】 (実施例5) [透過測定用セルを用いた水素透過速度の測定]

実施例4に示した装置を用いて、実施例3で作製した膜の水素ガスの透過速度を測定した。透過装置を20℃の雰囲気下に設置し、装置のガス供給側に2気圧の水素を供給し、膜を透過した水素ガスを石鹸膜流量計で測定したところ、 15.0×10^{-7} (mol/(m²·s·Pa)) であった。次に透過装置をオープン内に設置し、オープンで65℃に加熱した。装置のガス供給側に2気圧の水素を供給し、膜を透過した水素ガスをステンレス製のパイプを通して20℃雰囲気下にある石鹸膜流量計へ送り、流量を測定したところ、 13.8×10^{-7} (mol/(m²·s·Pa)) であった。次に、オープンで85℃に加熱し、装置のガス供給側に2気圧の水素を供給し、膜を透過した水素ガスをステンレス製のパイプを通して20℃雰囲気下にある石鹸膜流量計へ送り、流量を測定したところ、 13.6×10^{-7} (mol/(m²·s·Pa)) であった。

【0119】 次に実施例3で作製および焼成した膜を再度、室温から550℃まで0.6 (℃/分) で昇温し、550℃で4時間保持し、550℃から室温まで1.2 (℃/分) で降温した。室温で上記方法で水素透過速度を測定したところ、 15.5×10^{-7} (mol/(m²·s·Pa)) であった。2回焼成後の透過速度は1回焼成後の透過速度より、約3.3%大きくなった。

【0120】 (実施例6) [水素/水蒸気透過速度比] 試験管に水を取り、その重さを測定した。これとは別に、実施例4で示した透過装置に実施例3で示したゼオライト膜を固定した。透過装置のガス供給口と試験管の口とをゴム管で接続した。この装置全体を65℃に保温し、65℃での飽和水蒸気を膜に曝した。この装置を数時間おきにオープンから取り出し、室温で放冷し、試験管と水の重さを測定した。加熱時間と水の重量減量から、水の平均減量速度を導き出した。その結果、 4.8×10^{-3} g/h·cm²であった。この水蒸気透過速度は 0.38×10^{-7} (mol/(m²·s·Pa)) であり、65℃の水素透過速度との比 V_{H_2}/V_{H_2O} は36であった。

【0121】 (実施例7) [水素/エチレングリコール透過速度比]

試験管にエチレングリコールを取り、その重さを測定した。これとは別に、実施例4で示した透過装置に実施例3で示したゼオライト膜を固定した。透過装置のガス供給口と試験管の口とをゴム管で接続した。この装置全体を85℃に保温し、65℃での飽和エチレングリコール蒸気を膜に曝した。この装置を数時間おきにオープンから取り出し、室温で放冷し、試験管とエチレングリコー

ルの重さを測定した。加熱時間とエチレングリコールの重量減量から、エチレングリコールの平均減量速度を導き出した。その結果、 $4.9 \times 10^{-4} \text{ g/h} \cdot \text{cm}^2$ であった。このエチレングリコール透過速度は $2.1 \times 10^{-8} \text{ (mol/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa))}$ であり、 85°C の水素透過速度との比 $V_{\text{H}_2}/V_{\text{EG}}$ は65であった。

【0122】(実施例8) [電解コンデンサの作成]
実施例1で得られた1wt%のシリカライトコロイド0.1gを、直径9mm、厚さ2mmの α -アルミナの多孔質円柱状支持体(日本碍子社製膜を加工したもの: 片面のみアルミナ微粒子を厚さ約50 μm 分コーティングされたもの、平均細孔径は0.1 μm)のアルミナ微粒子で処理された面上に、なるべく均一に滴下してコーティングした後、乾燥し、 550°C で3時間焼成し、種結晶がコートされたベレットを得た。これを、Ludox HS-30 1g、Pural 0.01g、20%TPAOH水溶液1gと水2.48gの混合液に浸漬引き上げて、常温で1時間放置した後、水蒸気加圧下で 150°C で5日間加熱した。水洗後、該膜状試料を 550°C で2時間焼成した。なお、焼成時の昇温速度は 0.6°C/min. 、降温速度は 1.2°C/min. とした。シリカライトの薄膜が、支持体上に形成していることを、X線回折と電子顕微鏡で確認した。

【0123】図5に示すようにベレットの非処理面にパネをあて、これを封口栓の上部と下部で挟み込み固定した。この封口栓を用い、図2のような大型ねじ端子形電解コンデンサを作った。

【0124】(実施例9) [水蒸気改質装置の作製]
アルミナチューブ(材質: α -アルミナ、内径: 7mm、外径: 10mm、長さ: 300mm、内壁上に粒径0.1 μm の α -アルミナ粒子を50 μm 厚コーティング)の内壁に、実施例1で作製した1wt%シリカライト種結晶溶液を0.12g/cm²塗布した後、 500°C で焼成した。アルミナ管の一方の口を塞ぎ、開いた方の口から、ゼオライト前駆体ゾル(Ludox HS-30 1g、Pural 0.01g、20%TPAOH水溶液1gと水2.48gの混合液)を注入し、2分間静置した。その後、管の中の液を捨て、アルミナ管を室温で乾燥させた後、水蒸気加圧下で 150°C で5日間加熱した。水洗後、該円筒膜状試料を 550°C で2時間焼成した。なお、焼成時の昇温速度は 0.6°C/min. 、降温速度は 1.2°C/min. とした。ZSM-5の薄膜が、管の内壁上に形成していることを、X線回折と電子顕微鏡で確認した。この管状膜16本を図6のように束ねたバンドル状とし、ゼオライト膜モジュールを作製した。これに図1に示すように銅-亜鉛系メタノール改質触媒を充填し、水蒸気改質装置を作製した。

【0125】(実施例10) [燃料電池システムの作製]
燃料電池システムについて図7に基づき説明する。実施例9で示した水蒸気改質装置を用い、この水蒸気改質装

置の壁を構成する透過膜を透過したガスと、装置の出口から排出したガスを混合できるようなパイプラインを接続した。このパイプラインに空気供給装置を接続した。このパイプラインを一酸化炭素選択酸化触媒装置に接続した。この触媒装置から排出されたガスを燃料電池の燃料電極部へ供給できるようパイプラインを接続し、燃料電池システムを作製した。

【0126】(比較例1) [水蒸気法によるシリカライト膜の製造と評価]

10 実施例2で得られた種結晶がコートされた多孔質支持体のシリカライト粒子(機能層前駆体)がコーティングされた面に、 $40 \text{ SiO}_2 : 12 \text{ TPAOH}$ (テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド): $430\text{H}_2\text{O}$ の組成のゲルを、0.1g滴下し、室温で一晩乾燥させ試料膜とした。SiO₂源にはLudox HS-40(DuPont製)を用いた。これを水蒸気処理した。水洗し、乾燥後に、シリカライトの薄膜が多孔質支持体上に形成していることを、X線回折と電子顕微鏡で確認した。次に、この膜状試料を 550°C で2時間焼成した。なお、焼成時の昇温速度を、 0.6°C/min. とし、降温速度を 1.2°C/min. とした。X線回折と電子顕微鏡観察の結果、多孔質支持体上に、焼成後もシリカライトの薄膜が形成していることを確認した。

【0127】また、実施例5、6、7の方法に従い、透過特性を評価した。水素の透過速度は $3.2 \times 10^{-7} \text{ (mol/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa))}$ 、水素選択性は $V_{\text{H}_2}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ は6.3、 $V_{\text{H}_2}/V_{\text{EG}}$ は12.8であった。

【0128】

【発明の効果】本発明は、水蒸気やエチレングリコールより水素を選択的に透過する膜に関するものである。該透過膜は、水、エチレングリコール、 γ -ブチロラクトン、およびアンモニア等の極性の高い化合物蒸気が存在する条件下での、ガスの分離あるいは透過に好適に用いられる。該膜は、勿論、極性の高い化合物蒸気が存在しない状況下での種々のガス透過用の膜、または液透過用の膜としても使用することができる。

【0129】本発明はまた、この透明膜の応用および関連技術に関するものである。本発明の透過膜は、例えば、燃料電池や電解コンデンサ等の用途に使用することができる。燃料電池は燃料として水素を使用するが、この水素は直接水素の供給を受けるか、メタノール、メタンやガソリン等の炭化水素を水蒸気などで改質することによって得られる。炭化水素を改質する方法は、燃料貯蔵部を軽量化できる点や、インフラ整備が比較的容易な点で有利である。担架水素を水蒸気改質した時に生成したガスには、水素以外に水、一酸化炭素、および二酸化炭素が含まれている。改質ガス中の水蒸気濃度が高いと、一酸化炭素改質触媒の活性を低下するし、水素濃度が低下するし、燃料電極を被覆し発電効率を低下させるという欠点がある。これに対し、本発明の膜を水蒸気改

質反応中、または改質後に用いると、改質ガスから水素を選択的に透過できるため、改質反応を効率化でき、水素を効率よく取り出すことができる。

【0130】本発明の透過膜を電解コンデンサに用いると、密封容器の内部に発生した水素ガスの圧力によって破損を引き起こしていた従来公知の電解コンデンサの寿命を、十分に引き伸ばすことができ、かつ電解コンデンサの使用中の安全も確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透過膜を用いた水蒸気改質器の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の透過膜を用いた電解コンデンサの一例*

*を示す概略横断面図である。

【図3】図2における電解コンデンサの封口栓部分を上から見た概略平面図である。

【図4】本発明の透過膜の透過性能測定用のセルを説明するための概略側面図である。

【図5】図3における封口板へのゼオライト膜の取り付け方に示す図である。（弾性体であるシリコンゴムを介してゼオライト膜が封口板に取り付けられている。）

【図6】本発明の管状のゼオライト膜をバンドル状にモジュール化したものを示す図である。

【図7】本発明の透過膜を用いた燃料電池システムの概略図である。

【図1】

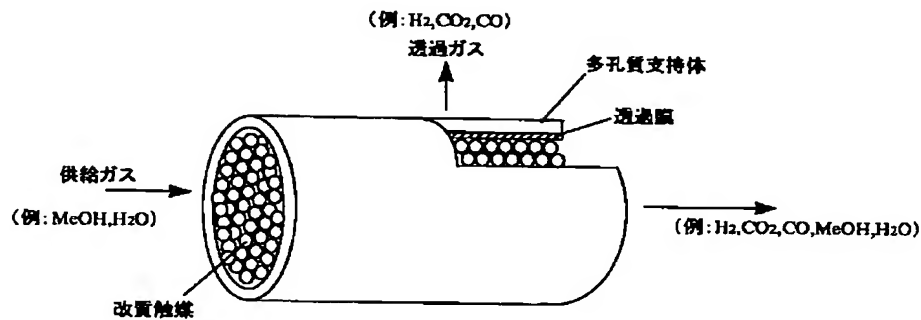


図1 水蒸気改質装置

【図2】

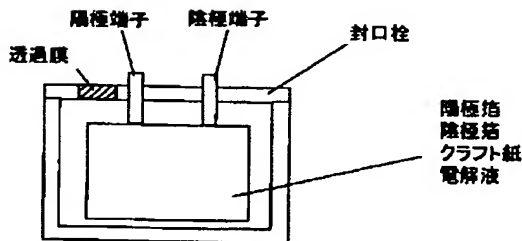


図2 電解コンデンサ断面図

【図3】

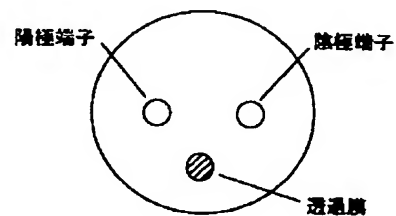


図3 封口栓正面図

【図4】

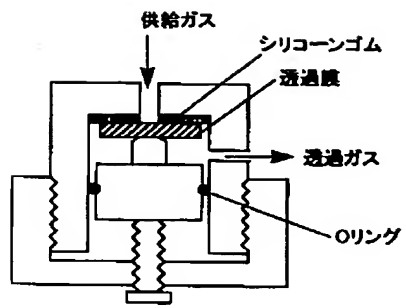


図4 ステンレス製水素透過装置

【図5】

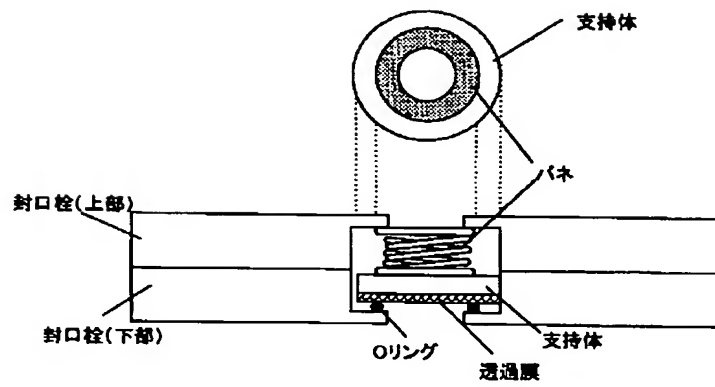


図5 透過膜の封口板への取り付け方

【図6】

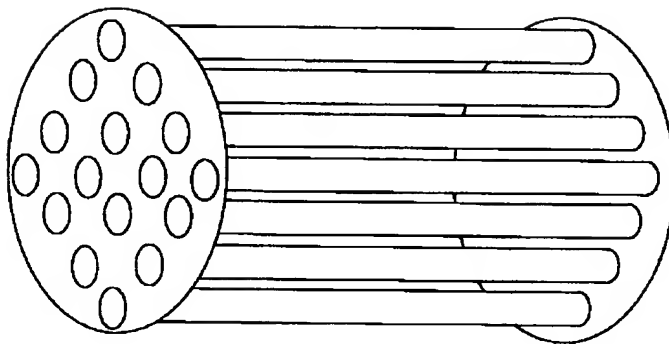


図6 透過膜モジュール

【図7】

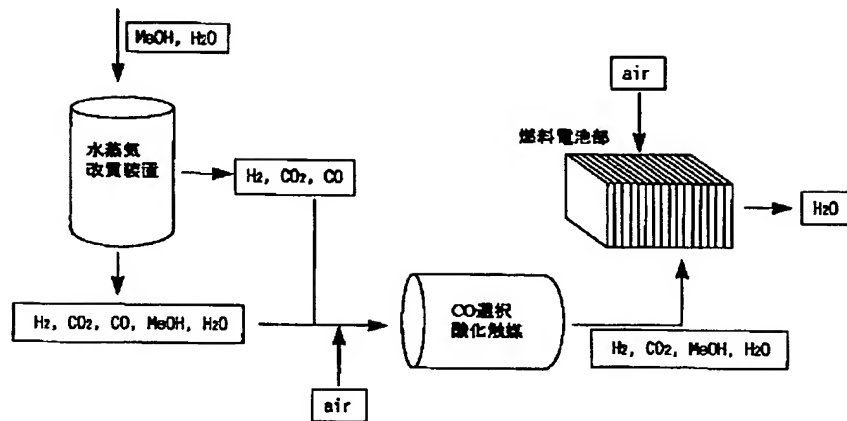


図7 透過膜を組み込んだ燃料電池システム

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 8/04

識別記号

F I
H 0 1 M 8/04

テーマコード(参考)
G

F ターム(参考) 4D006 GA41 HA21 HA41 JA02A
JA02B JA02C JA03A JA03C
JA07C MA02 MA03 MA04
MA09 MA10 MA22 MB02 MB04
MB06 MC01 MC03 MC03X
MC05 MC09 MC30X MC65
MC68 NA21 NA39 NA46 NA54
NA62 NA63 NA64 PA03 PB13
PB66 PC01
4G040 EA02 EA03 EA06 EB33 FA02
FC01 FD01 FE01
5H027 BA01 BA16